

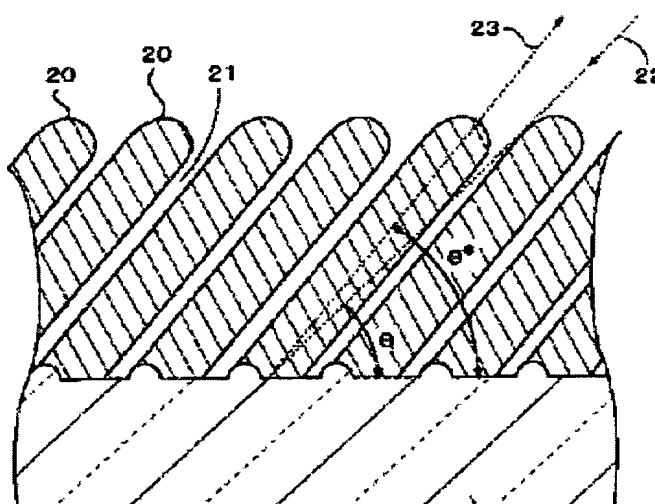
## PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

**Patent number:** JP2002170602  
**Publication date:** 2002-06-14  
**Inventor:** OGAWA YOICHI; SEKIGUCHI TAKASHI; KOJIMA KATSUNORI  
**Applicant:** HITACHI MAXELL  
**Classification:**  
- international: **H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00;**  
(IPC1-7): H01M14/00; H01L31/04  
- european:  
**Application number:** JP20000364918 20001130  
**Priority number(s):** JP20000364918 20001130

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002170602

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photoelectric conversion element with low resistance loss and low transmission loss, enabled to attain a high photoelectric conversion efficiency. **SOLUTION:** For the photoelectric conversion element, an electrode is formed on one side of at least one substrate, and a semiconductor layer is formed on the surface of the electrode, and a counter electrode is formed on one side of the other substrate, and the semiconductor layer is arranged so as to face the opposite electrode, and an electrolyte layer is laid between the semiconductor layer and the counter electrode, and at least, a part of constituents of photoelectric conversion element except the substrate and the electrolyte layer has a slanted pillar structure, and gaps are formed between the slanted pillar structure, and a sensitizing pigment is filled inside the gaps.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-170602

(P2002-170602A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\*(参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願2000-364918(P2000-364918)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000. 11. 30)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 小川 容一

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 関口 隆史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 100079555

弁理士 梶山 信是 (外1名)

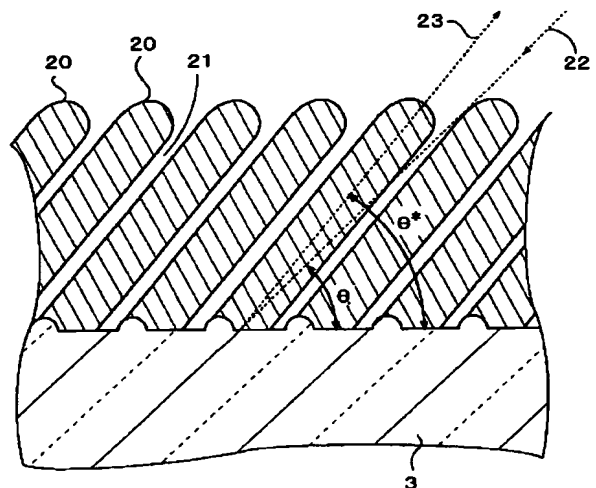
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光電変換素子

(57)【要約】

【課題】 低抵抗損失及び低透過損失を有し、高い光電変換を達成できる光電変換素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、一方の基板の一方の面上に電極が被着され、該電極の表面に半導体層が被着され、他方の基板の一方の面上に対電極が被着され、前記半導体層が前記対電極と対峙するように配置され、更に、前記半導体層と前記対電極との間に電解質層が配設されている光電変換素子において、前記基板及び電解質層以外の光電変換素子構成要素のうちの少なくとも一部が斜め柱状構造を有し、該斜め柱状構造間に隙間が存在し、該隙間内に増感色素が担持されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、一方の基板の一方の面上に電極が被着され、該電極の表面に半導体層が被着され、他方の基板の一方の面上に対電極が被着され、前記半導体層が前記対電極と対峙するように配置され、更に、前記半導体層と前記対電極との間に電解質層が配設されている光電変換素子において、前記基板及び電解質層以外の光電変換素子構成要素のうちの少なくとも一部が斜め柱状構造を有し、該斜め柱状構造間に隙間が存在することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記半導体層と対電極との間に、斜め柱状構造を有する絶縁層が配設され、該斜め柱状構造間に隙間が存在し、該隙間内に電解質が含まれていることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記半導体層は斜め柱状構造を有し、該斜め柱状構造間に隙間が存在し、該隙間内に増感色素が担持されていることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記柱状構造の傾斜角が徐々に変化していることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光電変換素子。

【請求項5】 対電極導電層と前記絶縁層との間に触媒層が更に配設されていることを特徴とする請求項2に記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記半導体層において、斜めに傾斜した柱状構造の中心部分が主に導電性物質で構成されており、その表面部分が主に半導体物質で構成されていることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項7】 斜めに傾斜した柱状構造物が多結晶で構成されていることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項8】 少なくとも作用電極側の基板がフレキシブル基板であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項9】 少なくとも、一方の基板の一方の面上に電極が被着され、該電極の表面に半導体層が被着され、他方の基板の一方の面上に対電極が被着され、前記半導体層が前記対電極と対峙するように配置され、更に、前記半導体層と前記対電極との間に電解質層が配設されている光電変換素子の製造方法において、前記基板及び電解質層以外の光電変換素子構成要素のうちの少なくとも一部を蒸着法により成膜することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項10】 基板に対して蒸発蒸気が斜めに入射することを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項11】 長尺なフレキシブル基板を巻き取りながら連続的に成膜することを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項12】 前記半導体層をイオンプレーティング

法で成膜することを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項13】 前記半導体層をイオンビーム照射を併用した真空蒸着法で成膜することを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項14】 前記半導体層を真空蒸着法で成膜した後、プラズマ処理を行うことを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項15】 前記半導体層を真空蒸着法で成膜した後、ホットプレスを行うことを特徴とする請求項9に記載の光電変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換素子に関する。更に詳細には、本発明は低抵抗損失及び低透過損失を有し、高い光電変換効率を達成できる新規な構造の光電変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】太陽電池はクリーンなエネルギー源として大きく期待されており、すでにpn接合型太陽電池などが実用化されている。一方、光励起状態の化学反応を利用して電気エネルギーを取り出す光化学電池は多くの研究者によって開発されているが、実用化に関して言えば、すでに実績の高いpn接合型太陽電池には遙かに及ばなかった。

【0003】従来の光化学電池の中で、増感剤と電子受容体からなる酸化還元反応を利用したタイプが知られている。例えば、チオニン色素と鉄(II)イオンを組み合わせた系などがある。また、本多・藤嶋効果の発見以来、金属やその酸化物の光電荷分離を利用した光化学電池も知られている。半導体が金属と接触した場合、金属と半導体の仕事関数の関係によりショットキー接合ができるが、半導体と溶液が接している時も同様な接合ができる。例えば、溶液中に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{I}^-/\text{I}_2$ 、 $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ 、ハイドロキノノン/キノノンなどの酸化還元系が含まれている時、nd型半導体を溶液に浸けると半導体の表面付近の電子が溶液中の酸化剤へ移動し平衡状態に達する。その結果、半導体の表面付近は正に帯電し電位勾配が生じる。これにともない半導体の伝導帯および価電子帯にも勾配が生じる。

【0004】酸化還元溶液に浸けた半導体電極の表面に光を照射すると、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が吸収され、表面付近で伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生成する。伝導帯に励起された電子は上述した半導体の表面付近に存在する電位勾配により半導体内部へ伝達され、一方、価電子帯に生成された正孔は酸化還元溶液中の還元体から電子を奪う。

【0005】酸化還元溶液に金属電極を浸して金属電極と半導体間で回路を作ると、正孔に電子を奪われた還元

体は溶液中を拡散して金属電極から電子を受け取り、再び還元される。このサイクルを繰り返し、半導体電極は負極として、金属電極は正極としてそれぞれ働き、外部へ電力を供給することができる。したがって、光起電力は酸化還元溶液の酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との差になる。

【0006】光起電力を大きくするためには、①酸化還元準位の低い、すなわち酸化力の強い酸化還元溶液を用いること、②酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との間に大きな差を作り出せる、すなわちバンドギャップの大きい半導体を用いることである。

【0007】しかしながら、酸化還元溶液の酸化力があまり大きすぎると半導体自身の表面に酸化膜を形成し、光電流は短時間のうちにストップする。また、バンドギャップについては、一般にバンドギャップが3.0 eV以下さらには2.0 eV以下の半導体は光電変換の際に流れる電流により溶液中に溶解しやすい問題がある。例えば、n-Siは水中の光照射で表面に不活性な酸化物被膜を形成し、n-GaAsやn-CdSは酸化的に溶解する。

【0008】これらの問題を解決するために、半導体に保護膜を被覆する工夫が試みられており、正孔輸送特性を有するポリピロールやポリアニリン、ポリチオフェンなどのp型導電性高分子を半導体の保護膜に使用する工夫が提案されている。しかしながら耐久性に問題があり、せいぜい数日程度しか安定しなかった。

【0009】光溶解の問題を解決するために、バンドギャップが3 eV以上ある半導体の利用が考えられるが、強度のピークが2.5 eV付近にある太陽光を効率よく吸収するには大きすぎる。そのため、太陽光のうち紫外部しか吸収できず、大部分を占める可視域を全く吸収せず、光電変換効率は極めて低くなる。

【0010】可視光域の有効利用とバンドギャップの大きな半導体の光安定性を両立させるために、半導体のバンドギャップより小さい長波長側の可視光を吸収する増感色素を半導体に担持させた色素増感太陽電池が知られている。従来の半導体を用いた湿式太陽電池と異なるところは、色素に光を照射して電子が励起され、励起電子が色素から半導体へ移動する光電荷分離過程である。

【0011】色素増感太陽電池は光合成と関連づけてとらえられることが多い。当初、色素としては光合成と同様にクロロフィルが考えられていたが、絶えず新しい葉緑素と交換される自然のクロロフィルと違い、太陽電池に用いる色素では安定性の面で問題があり、また、太陽電池としての光電変換効率も0.5%に満たないものであった。自然界の光合成の過程をそのまま模倣し、太陽電池を構成することは非常に困難である。

【0012】このように、色素増感太陽電池は、光合成からヒントを得て長波長の可視光を吸収しようというものであるが、実際には電子の伝導機構が複雑になったた

め、却って損失の増大が問題となった。固体の太陽電池では、光を吸収する層を厚くすれば吸収効率は上げることができる。しかしながら、色素増感太陽電池に関しては、半導体電極に電子を注入できるのは表面上の単分子層のみである。そのため無駄な光の吸収をなくすために、半導体表面上の色素は単分子層とすることが望ましい。

【0013】しかも励起された色素内の電子が効率的に半導体内に注入されるためには、半導体表面と化学的に結合していることが好ましい。例えば、酸化チタンに関しては、半導体表面と化学的に結合するために、色素にカルボキシル基があることなどが重要である。

【0014】この点に関して、重要な改善をしたのはFujihiraらのグループである。彼らはローダミンBのカルボキシル基がSnO<sub>2</sub>表面の水酸基とエステル結合することにより、光電流が従来の吸着法の10倍以上になったことを1977年に雑誌Natureに報告している。これは従来のアミド結合よりエステル結合の方が色素内で光のエネルギーを吸収した電子の存在する $\pi$ 軌道が半導体の表面に近いめとしてしている。

【0015】しかしながら、半導体に電子を有効に注入できたとしても伝導帯内にある電子は、色素の基底準位と再結合する可能性や、酸化還元物質と再結合する可能性などがある。このような問題点があったため、電子注入について上記の改善にも関わらず光電変換効率は低いままであった。

【0016】以上のように、従来の色素増感太陽電池の大きな問題点として、半導体表面に単層で担持された増感色素しか半導体へ電子を注入することができないことである。すなわち、これまで半導体電極によく用いられていた単結晶や多結晶半導体は、表面が平滑で内部に細孔を持たず、増感色素が担持される有効面積は電極面積に等しく、増感色素の担持量が少ない。

【0017】従って、このような電極を用いた場合、その電極に担持された単分子層の増感色素は最大吸収波長でも入射光の1%以下しか吸収できず、光の利用効率が極めて悪くなる。光捕集力を高めるために増感色素を多層にする試みも提案されているが、概して十分な効果が得られていない。

【0018】1991年にローザンヌ・スイス連邦工科大学のグレッツェル教授らのグループは、このような問題を解決する手段として、酸化チタン電極を多孔質化し、増感色素を担持させ、内部面積を著しく増大させた色素増感型太陽電池を発表し、その高い光電変換効率と低製造コスト化の可能性から一躍脚光を浴びた。このような太陽電池は例えば、日本特許2664196号公報に記載されている。ゾル・ゲル法によりこの酸化チタン多孔質膜を作製し、膜のポロシティーは約50%ほどであり、非常に高い内部表面積を有するナノ多孔性構造が形成されている。たとえば、8  $\mu$ mの膜厚ではラフネス

ファクター（基板面積に対する多孔質内部の実面積の割合）は約720にも達する。この表面を幾何学的に計算すると、増感色素の濃度は $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約98%が吸収されることになる。

【0019】このグレッツェル・セルとも呼ばれる新しい色素増感太陽電池は、上述の酸化チタンの多孔質化による増感色素の飛躍的な担持量の増大と、太陽光を効率よく吸収しかつ半導体への電子注入速度が著しく速い増感色素の開発した点が大きな特徴である。

【0020】グレッツェルらは、色素増感太陽電池のためにビス（ビピリジル）Ru(II)錯体を開発した。そのRu錯体は一般式シス-X2ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）Ru(II)の構造を持つ。XはCl-, CN-, SCN-である。これらについて蛍光、可視光吸収、電気化学的および光酸化還元的挙動について系統的な研究が行われた。これらのうち、シス-（ジイソシアネート）-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）Ru(II)は、太陽光吸収剤および色素増感剤として格段に優れた性能を持つことが示された。

【0021】この色素増感剤の可視光吸収は、金属から配位子への電荷移動遷移である。また、配位子のカルボキシル基は表面のTiイオンに直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電子的接触を形成している。この電子的な接触により、色素増感剤から酸化チタンの伝導帯への電子注入が1ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、その逆方向の酸化された色素増感剤による酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の再捕獲はマイクロ秒のオーダーで起こるとされている。この速度差が光励起電子の方向性を生み出し、電荷分離が極めて高い効率で行われる理由である。そして、これがpn接合面の電位勾配により電荷分離を行うpn接合太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

【0022】グレッツェル・セルの構成はフッ素ドーパした酸化スズの透明導電膜をコーティングした導電ガラス基板2枚の間に、酸化還元対を含む電解質溶液を封入したサンドイッチ型のセルである。ガラス基板の一方は、透明導電膜上にコロイド状の酸化チタン超微粒子から構成される多孔質膜を積層し、さらに増感色素を吸着させて作用電極としたものである。他方は、透明導電膜上に少量の白金をコーティングして対極としたものである。2枚のガラス基板の間にスペーサを挟み、その間のごくわずかの隙間に毛細管現象を利用して電解質溶液を注入する。電解質溶液は、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒を使用し、ヨウ化テトラ-n-プロピルアンモニウムとヨウ素を溶質としたもので、 $\text{I}^-/\text{I}^{3-}$ の酸化還元対を含む。対極にコーティングされた白金はこの酸化還元対の $\text{I}^{3-}$ を $\text{I}^-$ に陰極還元する触媒作用がある。

【0023】グレッツェル・セルの動作原理は、基本的に従来の半導体を用いた湿式太陽電池と変わらない。ただし、グレッツェル・セルのような多孔質電極のどの部分においても光電荷分離応答が均一かつ効率的に行われるのは、主に電解質層が液体であるためである。すなわち、色素担持多孔質電極を溶液に浸すだけで溶液が均一に多孔質内に拡散し、理想的な電気化学的界面を形成できるからである。

【0024】しかし前記グレッツェルセルの理論効率は33%と言われているにも拘わらず、前記発表後10%を大きく越える変換効率は得られていない。この原因の一つに色素分子から作用電極導電膜までの電気抵抗の問題がある。ラフネスファクターを大きくすることは、超微粒子間が点接触で結合することになり、接触抵抗が急激に増加する。また、膜厚を厚くすると、酸化チタン中の電子の移動距離が長くなり、金属より導電率の低い酸化チタン中では抵抗による損失あるいは再結合による損失が大きくなる問題が生じる。すなわち、酸化チタンの超微粒子を使った多孔質膜の作製では、電気伝導性の劣る酸化チタンを使用しているため、多孔質膜の電気伝導を改善することは困難であった。更に、別の問題点として、光が酸化チタン半導体中を通過する過程において、酸化チタン中の光の通過距離が長くなり透過損失が増大することが認められた。

【0025】これを解消するために例えば、半導体層に導電性微粒子を混入して抵抗値を下げる試みがなされているが、この方法では酸化チタンの含有率が低下し、単位体積当たりの酸化チタン表面積が減少してしまう。その減少分を補うために、膜厚を増加させると光の通過距離が長くなり、透過損失が増大してしまう。また、導電性微粒子を混入しても超微粒子であることに変わりがなく、点接触による接触抵抗の問題は解消されない。このように抵抗値を下げることは非常に困難であった。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、このような従来技術の欠点を解消し、低抵抗損失及び低透過損失を有し、高い光電変換を達成できる光電変換素子を提供することである。

【0027】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも、一方の基板の一方の面上に電極が被着され、該電極の表面に半導体層が被着され、他方の基板の一方の面上に対電極が被着され、前記半導体層が前記対電極と対峙するように配置され、更に、前記半導体層と前記対電極との間に電解質層が配設されている光電変換素子において、前記基板及び電解質層以外の光電変換素子構成要素のうちの少なくとも一部が斜め柱状構造を有し、該斜め柱状構造間に隙間が存在することを特徴とする光電変換素子により解決される。

【0028】光電変換素子において、基板及び電解質層

以外の、例えば、電極、半導体層、対電極、絶縁層、触媒層及び場合によっては、電極層-基板間、対電極層-基板間の付着性や結晶性を制御するための下地層などの構成要素のうちの少なくとも一部を、前記基板に対し斜め方向から膜形成成分を入射させる斜め蒸着法により成膜すると、これら構成要素が斜め柱状構造を有すると共に、斜め蒸着によるシャドウイング効果に由来する隙間が該柱状構造間に形成される。前記のように、従来の金属半導体超微粒子を焼結する方法では高いエネルギー変換効率を得ることができない。そこで、本発明者等が鋭意検討を重ねた結果、斜め蒸着法で成膜を行った際に生じる、シャドウイング効果に由来する隙間に増感色素を担持させることで増感色素の担持量が確保され、更に、膜厚方向には連続した斜め柱状構造膜であることから抵抗が低減されるため、所望のエネルギー変換効率が得られることを発見した。

【0029】斜め蒸着法によるシャドウイング効果に由来する隙間の存在によって表面積が広がり、且つ、金属蒸着成分の柱状構造は作用電極の導電層から対電極側に連続した膜となっているため接触抵抗による損失が無くなり低抵抗となる。更に、例えば、柱状構造の表面を半導体、中心部分を導電性物質で構成することによって半導体（例えば、酸化チタン）は光電荷分離の場を提供する必要最小限の膜厚にすることができ、ラフネスファクターが高い多孔質膜を得るために、電気伝導性の高い導電性物質を使用し、多孔質膜の電気伝導性を向上させることができる。

#### 【0030】

【発明の実施の形態】図面を参照しながら本発明の光電変換素子の製造方法について具体的に説明する。まず、移動しない基板を用いて光電変換素子を作製する場合について説明する。固定基板を用いて光電変換素子を作製する場合、図1に示すような真空蒸着装置を使用する。基板3を基板ホルダー4に固定し、蒸発源1の金属を電子ビーム加熱によって加熱、溶解し、基板3上にITO膜、電極膜、半導体層、絶縁層、対電極、ITO膜などの構成要素を順次成膜する。成膜時に必要に応じてガス導入口2から各種ガスを導入する。また、膜質は成膜中にエネルギーを与える方法（ヒーター5による加熱、高周波電源6によるプラズマ及びバイアス電位の印加、イオン銃13によるイオン照射など）、成膜後にプラズマ処理やホットプレスを行う方法などで調整する。蒸着蒸気の基板に対する入射角 $\theta$ は基板ホルダー4で基板3の傾きを変えて適時調整する。この入射角 $\theta$ は一般的に大きければ大きいほど隙間21も広がる。従って、できるだけ大きな角度で成膜を行いたい、角度が $80^\circ$ 以上になると成膜効率が非常に悪くなったり、膜強度が弱くなるなどの問題を生じる。また、 $\theta$ が $20^\circ$ 以下になると、シャドウイング効果が得られず、柱状構造間に隙間が発生しなくなる。従って、 $20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で

成膜することが好ましい。しかし、全膜厚に占める割合が $20\%$ 以下であれば、膜の一部に $80^\circ$ 以上の膜が存在しても、膜全体の強度に対してあまり影響しない。また、一旦空いた隙間21はその上に入射角 $0^\circ$ で成膜を行っても、すぐには塞がらない。従って、 $20^\circ \sim 80^\circ$ の膜の上に、 $20^\circ$ 以下の膜が存在しても問題ない。 $20^\circ \sim 80^\circ$ の膜が膜全体に占める割合が十分に大きければ残りの部分がどのような角度で成膜されようと問題ない。

【0031】このようにして成膜された膜の断面をTEMなどで観察すると、図2に示すように、斜めに傾斜した柱状構造20が観察できる。この柱状構造20は必ずしも1本の柱状構造が単結晶からできてはならず、微細な結晶の集合体であることが多い。図2に示すように、一般に成膜された膜の柱状構造の傾き角 $\theta^*$ は $\theta$ より立ち上がる（小さくなる）ことが多い。特に成膜時の真空度が低いほどより立ち上がる傾向がある。 $1 \times 10^{-3}$  Torr前後の低真空になると $\theta$ が $50^\circ$ に対して $\theta^*$ が $5^\circ$ 前後になることもある。このように柱状構造が立ち上がっていたとしても柱状構造の間には微細な隙間21が出来る。隙間21の間隔はこの隙間内に増感色素分子が入り込むのに必要十分な間隔であればよい。一般的に、数nm程度である。隙間21の間隔は蒸着金属の入射角 $\theta$ を変化させることにより調整することができる。一般的に、蒸着金属の入射角 $\theta$ が大きいほど、隙間21の間隔も大きくなる。

【0032】半導体微粒子を焼結した場合と同様に、この隙間21によって半導体の表面積が増加し、ここに増感色素分子を担持させることによって担持色素の量が確保できる。また、この隙間に電解液を閉じこめることによって電解液の蒸散をある程度くい止めることが出来る。前記微細孔はこの上に基板面に対して垂直に蒸気が入射するようにして成膜を行ってもある程度の膜厚まで塞がれずに残る。従って、下層にダミーの斜め傾斜膜を設けることで、斜めに傾斜していない膜に対しても微細孔（すなわち、隙間21）を作ることが可能となる。

【0033】柱状構造の高さは一般的に、 $0.3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。柱状構造の高さが $0.3 \mu\text{m}$ 未満では十分なラフネスファクターを得ることができない。一方、柱状構造の高さが $10 \mu\text{m}$ 超の場合、粒成長が生じ、隙間21の密度が減少するなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0034】基板3の表面は平滑でもよいが、図2に示されるように、表面に微細な凹凸24が存在させることもできる。基板表面に微細な凹凸24が存在すると、隙間21の間隔が大きくなり、かつ高密度になる。

【0035】次に、図2を参照しながら、高分子フィルムや金属ホイルなどの長尺フレキシブル基板を用いて本発明の光電変換素子を作製する場合について説明する。長尺広幅の基板3上に図2の真空蒸着装置で導電層を形

成する。フレキシブル基板を巻出巻取ロールA8もしくは巻出巻取ロールB10から連続的に繰り出し、所定の速度で回転する温度制御した回転ドラム9の周面を通して成膜を行い、反対側の巻出巻取ロールに順次巻き取られる。成膜時に必要に応じてガス導入口2から各種ガスを導入する。

【0036】蒸着蒸気の基板3に対する入射角はマスクの開口部分の位置及び蒸発源の位置を変えて適時調整する。前記図1の場合と異なり、蒸着蒸気の基板に対する入射角は膜厚方向で一定に保たれない。巻出巻取ロールA8から巻出巻取ロールB10にフィルムを走行させた場合（以後A方向と呼ぶ）、入射角は入射角 $\alpha$ から入射角 $\beta$ まで連続的に徐々に変化する。従って成膜された膜の断面をTEMで観察すると図6に示すように柱状構造の傾斜も徐々に変化していく。柱状構造20の間には図2の場合と同様、シャドウイング効果によって微細な隙間21が生じる。巻出巻取ロールB10から巻出巻取ロールA8にフィルムを走行させた場合（以後B方向と呼ぶ）、柱状構造の傾斜は図5に示すように傾斜が逆向きに変化していく。

【0037】図3では基板の走行に回転ドラム9を用いているが、図6に示すようなベルトコンベア18を用いても良いし、基板に耐熱性があれば図7に示すように支持無しに成膜しても良い。

【0038】図3、図6及び図7に示されるよう装置により成膜された膜の膜質は、図1に示されるような基板3が移動しない場合と同様に、成膜中にエネルギーを与える方法（ヒーター5による加熱、高周波電源6及び直流電源15によるプラズマ及びバイアス電位の印加、イオン銃13によるイオン照射など）、成膜後にプラズマ処理やホットプレスを行う方法などで調整する。

【0039】図1で説明したように、入射角 $\alpha$ 及び $\beta$ は一般的に大きければ大きいほど隙間21も広くなる。そこで、できるだけ大きな角度で成膜を行いたいが、入射角 $\beta$ が $80^\circ$ 以上になると成膜効率が非常に悪くなったり、膜強度が弱くなるなどの問題を生じる。また、入射角 $\alpha$ が $20^\circ$ 以下になると、シャドウイング効果が得られず、柱状構造間に隙間が発生しなくなる。従って、 $20^\circ \sim 80^\circ$ の範囲で成膜することが好ましい。しかし、全膜厚に占める割合が20%以下であれば、膜の一部に $80^\circ$ 以上の膜が存在しても、膜全体の強度に対してあまり影響しない。従って、 $\alpha$ が $60^\circ$ 以下であれば、 $\beta$ が $80^\circ$ 以上でも問題が生じない。また、一旦空いた隙間21はその上に入射角 $0^\circ$ で成膜を行ってもすぐには塞がらない。従って、図3の装置で成膜を行った場合、 $\beta$ が $40^\circ$ 以上あれば、 $\alpha$ が $20^\circ$ 以下でも問題ないし、 $\alpha$ が $0^\circ$ を超えてマイナスの角度まで成膜を行っても問題ない。

【0040】図1、図3図6及び図7に示されるよう装置により成膜することができる本発明の光電変換素子の

構成要素は、例えば、基板及び電解質層以外の、例えば、電極、半導体層、対電極、絶縁層、触媒層及び場合によっては、電極層—基板間、対電極層—基板間の付着性や結晶性を制御するための下地層などである。

【0041】言うまでもなく、本発明の光電変換素子の構成要素は斜め蒸着法以外の、例えば、常用の塗布法などによっても形成することができる。このような形成方法は当業者に公知である。従って、本発明の光電変換素子を製造する場合、その構成要素のうちの一部を斜め蒸着法により形成し、その他の構成要素を公知慣用の方法で形成することもできるし、構成要素の全てを斜め蒸着法により形成することもできる。

【0042】光電変換素子の構成要素を順次成膜する場合、各構成要素について、同一方向に傾斜するように積層することもできるし、あるいは、各構成要素毎に交互に反対方向に傾斜させることもできる。従って、各構成要素の傾斜方向は任意に設定することができる。また、各構成要素の柱状構造も、図2、図4及び図6に示された構造を適宜採用することができる。

【0043】シャドウイング効果を引き起こす成膜法としては、蒸気の入射角に対して基板を傾斜させることの出来るペーパーディポジション法などのような方法でも使用することができる。例えば、真空蒸着、イオンプレーティング、プラズマCVD、スパッタ等、任意の成膜法を使用することができる。

【0044】本発明の光電変換素子における半導体電極材料としては、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Crの酸化物、SrTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト、または、CdS、ZnS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、PbS、Mo<sub>2</sub>S、WS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnCdS<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>Sの硫化物、CdSe、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、WSe<sub>2</sub>、HgSe、PbSe、CdTeの金属カルコゲナイド、その他GaAs、Si、Se、Cd<sub>2</sub>P<sub>3</sub>、Zn<sub>2</sub>P<sub>3</sub>、InP、AgBr、PbI<sub>2</sub>、HgI<sub>2</sub>、BiI<sub>3</sub>が好ましい。または、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体、例えば、CdS/酸化チタン、CdS/AgI、Ag<sub>2</sub>S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-x</sub>、CdS<sub>x</sub>/Te<sub>1-x</sub>、CdSe<sub>x</sub>/Te<sub>1-x</sub>、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、酸化チタン/Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、CdS/CdSeCd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>S、CdS/HgS/CdSが好ましく用いられる。

【0045】光入射側の導電体層としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、三酸化インジウム、三酸化ストロンチウムなどから選ばれた一種または二種以上の結晶性金属酸化物、あるいはこれらの複合

酸化物など従来公知の透明導電物が用いられる。例えば、ITO (Indium tin Oxide) 膜や酸化スズ膜は有効な透明導電材の例である。さらに、金属微粒子も下記の光透過性を有するならば、本発明に用いる導電性物質として使用することができる。

【0046】光入射側導電体層の光透過性は、導電性粒子のみで作製された薄膜の透過率が60%以上であることが好ましい。光透過性が60%未満の場合、半導体層に担持された増感色素に照射される光量が減少して、充分な光電子が生成されなくなるなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0047】光非入射側の導電体層としては前記透明導電膜及びAl、Cu、Ni、Ti、Zn、Sn、Au、Ag、Co、Feなどの金属、これらの合金などが使用できる。

【0048】導電体層の体積抵抗率は $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。この時の下限には特に制限はない。

【0049】本発明の光電変換素子における基板としては、ガラス板、透明セラミックス板、高分子板又は高分子フィルムなどの透明、半透明基板が使用できる。光の入射しない側の基板には金属ホイル、金属板、セラミックス板などの不透明基板も使用可能である。

【0050】本発明における光電変換素子の対電極としては、光電変換素子の正極として効率よく作用するために、電解質の還元体に電子を与える触媒作用を有する白金やグラファイトなどを対電極の表面に被覆したものが好ましい。

【0051】本発明の光電変換素子における増感色素としては、従来の色素増感性光電変換素子で常用の色素であれば全て使用できる。このような色素は当業者に公知である。このような増感色素は例えば、 $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ タイプのルテニウム-シス-ジアクア-ビピリジル錯体又はルテニウム-トリス( $\text{RuL}_3$ )、ルテニウム-ビス( $\text{RuL}_2$ )、オスニウム-トリス( $\text{OsL}_3$ )、オスニウム-ビス( $\text{OsL}_2$ )タイプの遷移金属錯体若しくは、金属又は非金属のフクロシアニン又はボルフィリンなどである。具体例としては例えば、シス-ジ(チオシアノ)-N, N'-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)錯体、ルテニウム-トリス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2, 2'-ビスピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ボルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体、フクロシアニンなどが挙げられる。有機色素としては、9-フェニルキサンテン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系

色素、キサンテン系色素などが挙げられる。

【0052】半導体層への増感色素の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{mol/cm}^2$ の範囲にあればよく、特に $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ が好ましい。増感色素19の担持量が $10^{-8} \text{mol/cm}^2$ 未満の場合、光電変換効率向上効果が不十分となる。一方、増感色素の担持量が $10^{-6} \text{mol/cm}^2$ 超の場合、光電変換効率向上効果が飽和し、不経済となるだけである。

【0053】半導体層への増感色素の担持方法は、例えば、増感色素を溶かした溶液に、半導体層を被着させた基板を浸漬させる方法が挙げられる。この溶液の溶媒としては、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドなど増感色素を溶解可能なものであれば全て使用できる。また、浸漬方法として増感色素溶液に、半導体層を被着させた電極付基板を一定時間浸漬させている時に、加熱還流をしたり、超音波を印加したりすることが有効である。

【0054】また、本発明の光電変換素子における電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。この明細書における、酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質を意味する。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。本発明で使用できる酸化還元系構成物質は例えば、塩素化合物-塩素、ヨウ素化合物-ヨウ素、臭素化合物-臭素、タリウムイオン(III)-タリウムイオン(I)、水銀イオン(II)-水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)-ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)-銅イオン(I)、鉄イオン(III)-鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)-バナジウムイオン(II)、マンガニオン-過マンガニオン、フェリシアン化物-フェロシアン化物、キノン-ヒドロキノン、フマル酸-コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。

【0055】電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、



プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

#### 【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明の光電変換素子について具体的に例証する。

#### 【0057】実施例1

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液（容量混合比=20/1）中にITO粒子（三井金属鉱業製、平均粒径20nm）を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ1mmのガラス基板30上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を500℃で30分間、空気中で焼成し、基板上に厚さ10μmの多孔質ITO膜31を形成した。

【0058】該層上に図1に示す真空蒸着装置を用いて入射角 $\theta$ を60°、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入し、基板を赤外線ヒーターで300℃に加熱しながら厚さ5μmの酸化チタン膜32を形成した。これに[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]で表される増感色素溶液中に浸漬し80℃で還流を行いながら色素吸着処理を行い、作用電極とした。

【0059】次に前記ITO膜31を形成したもう一枚のガラス基板30上に入射角 $\theta$ を0°、Ptを蒸発源として厚さ20nmのPt膜34を成膜して対向電極とした。このようにして作製した2つの電極に電解液33（テトラプロピルアンモニウムヨードイド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20]）を塗布して重ね合わせて封止し、図8に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0060】実施例2

図1に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム35上に入射角 $\theta$ を0°、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ1μmのITO膜36を成膜した。該層上に入射角 $\theta$ を65°、Znを蒸発源として酸素ガスを導入し、イオン銃13で基板にイオンを照射しながら厚さ5μmのZnO膜37を形成した。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0061】次に厚さ1mmのCu板41上に入射角 $\theta$ を60°、Ptを蒸発源として厚さ20nmのPt膜40、入射角60°、Siを蒸発源として酸素ガスを導入

しながら厚さ1μmの酸化ケイ素膜39を順次成膜して対向電極とした。

【0062】このようにして作製した2つの電極に電解液38（テトラプロピルアンモニウムヨードイド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20]）を塗布し、酸化ケイ素膜の微細孔中に電解液を含浸させて重ね合わせて封止し、図9に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0063】実施例3

図1に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ100μmのPETフィルム42上に入射角 $\theta$ を0°、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ1μmのITO膜43、入射角 $\theta$ を70°、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ0.1μmのITO膜44、入射角 $\theta$ を60°、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ及び自己バイアス電圧を印加しながら厚さ5μmの酸化チタン膜45を形成した。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0064】次にガラス基板49上に入射角 $\theta$ を0°、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ1μmのITO膜48、入射角 $\theta$ を60°、Ptを蒸発源として厚さ10nmのPt膜47、入射角60°、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ1μmの酸化ケイ素膜46を順次成膜して対向電極とした。

【0065】このようにして作製した2つの電極に電解液（テトラプロピルアンモニウムヨードイド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20]）を塗布し、酸化ケイ素膜46の微細孔中に電解液を全て含浸させて重ね合わせて封止し、図10に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0066】実施例4

図3に示すような真空蒸着装置を用いて、厚さ30μmのPETフィルム50をA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を-20°、入射角 $\beta$ を90°としてInとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ1μmのITO膜51を成膜した。このフィルムをいったん巻き戻して、該層上にフィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を90°、入射角 $\beta$ を60°として、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ5μmの酸化チタン膜52を形成した。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0067】次に厚さ30μmのPETフィルム56上に、フィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を-10

°、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜55、入射角 $\alpha$ を $-20^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $20^\circ$ として、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜54、入射角 $\alpha$ を $55^\circ$ 、終期入射角 $\beta$ を $80^\circ$ として、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $0.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜53を順次成膜して対向電極とした。

【0068】このようにして作製した2つの電極に電解液(テトラプロピルアンモニウムヨードライド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布し、酸化ケイ素膜46の微細孔中に電解液を全て含浸させて重ね合わせて封止し、図11に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0069】実施例5

図3に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ $30\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム57をB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $-20^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $20^\circ$ としてAlを蒸発源として厚さ $0.1\mu\text{m}$ のAl膜58を成膜した。このフィルムをいったん巻き戻して、該層上にフィルムをB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $-10^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $3\mu\text{m}$ の酸化チタン膜59を形成した。次いで酸化チタン膜表面をB方向に走行させて高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながらプラズマ処理を行った。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0070】次に厚さ $30\mu\text{m}$ のPETフィルム63上に、フィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $-10^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $10^\circ$ として、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入し高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜62、フィルムをB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $60^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜61、フィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $55^\circ$ 、終期入射角 $\beta$ を $80^\circ$ として、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $0.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜60を順次成膜して対向電極とした。

【0071】このようにして作製した2つの電極に電解液(テトラプロピルアンモニウムヨードライド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布し、酸化ケイ素膜46の微細孔中に電解液を全て含浸させて重ね合わせて封止し、図12に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0072】実施例6

図7に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミホイル64をB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $65^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $5\mu\text{m}$ の酸化チタン膜65を形成した。次いで巻取式のホットプレス機で $500^\circ\text{C}$ の加熱処理を行った。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0073】次に厚さ $30\mu\text{m}$ のPENフィルム69上に、フィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $-10^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $10^\circ$ として、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜68、フィルムをいったん巻き戻した後A方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $60^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜67、フィルムをいったん巻き戻した後A方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $55^\circ$ 、終期入射角 $\beta$ を $80^\circ$ として、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $0.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜66を順次成膜して対向電極とした。

【0074】このようにして作製した2つの電極に電解液(テトラプロピルアンモニウムヨードライド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布し、酸化ケイ素膜46の微細孔中に電解液を全て含浸させて重ね合わせて封止し、図13に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0075】実施例7

図7に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ $30\mu\text{m}$ のPETフィルム70上に、フィルムをB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $70^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入せずに厚さ $3\mu\text{m}$ のTi膜71を形成した。次いでTi膜表面をB方向に走行させて高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながらプラズマ処理を行い、柱状構造表面のみを酸化した。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。

【0076】次に図1に示す真空蒸着装置を用いてガラス基板75上に、入射角 $\theta$ を $0^\circ$ 、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜74、入射角 $\theta$ を $60^\circ$ 、Ptを蒸発源として厚さ $10\text{nm}$ のPt膜73、入射角 $\theta$ を $60^\circ$ 、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $1\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜72を順次成膜して対向電極とした。

【0077】このようにして作製した2つの電極に電解液(テトラプロピルアンモニウムヨードライド[0.5M]とヨウ素[0.04M]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布し、酸化ケイ素膜46の微細孔中に電解液を全て含浸させて重ね合わせて封止し、図14に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0078】実施例8

図3に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ $30\mu\text{m}$ のPETフィルム76をB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $-20^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ としてInとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜77を成膜した。該層上にフィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $90^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $60^\circ$ として、Tiを蒸発源として酸素ガスを導入し、高周波電源6によって高周波プラズマ、直流電源15によって自己バイアス電圧を印加しながら厚さ $5\mu\text{m}$ の酸化チタンとTiの混合膜78を形成した。これに増感色素としてルテニウム錯体を塗布して作用電極とした。酸化チタンとTiの割合は重量比で5:1とした。

【0079】次に前記ルテニウム錯体を塗布したTi、酸化チタン混合膜78上に、フィルムをB方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $70^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ 、Siを蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $0.5\mu\text{m}$ の酸化ケイ素膜79を、フィルムをA方向に走行させ、入射角 $\alpha$ を $70^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ として、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜80、入射角 $\alpha$ を $70^\circ$ 、入射角 $\beta$ を $90^\circ$ 、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $0.3\mu\text{m}$ のITO膜81順次成膜した。

【0080】この多層膜に電解液(テトラプロピルアンモニウムヨウダイド[ $0.5\text{M}$ ]とヨウ素[ $0.04\text{M}$ ]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布して酸化ケイ素の微細孔中に含浸させた。次に界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中にITO粒子(三井金属鉱業製、平均粒径 $20\text{nm}$ )を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。このスラリー液を厚さ $4\mu\text{m}$ のアラミドフィルム84上にグラビア塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を巻取式のホットプレス機で $400^\circ\text{C}$ に加熱して空気中で焼成し、厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質ITO膜83を形成した。

【0081】この多孔質ITO膜83に導電性接着剤82を塗布して前記多層膜と重ね合わせて接着し、図15に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0082】比較例1

界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中にITO粒子(三井金属鉱業製、平均粒径 $20\text{nm}$ )を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を厚さ $1\text{mm}$ のガラス基板100上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を $500^\circ\text{C}$ で30分間、空気中で焼成し、厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質ITO膜101を形成した。

【0083】界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に酸化チタン粒子

(日本アエロジル社製、P25、平均粒径 $20\text{nm}$ )を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を前記ITO膜101上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を $500^\circ\text{C}$ で30分間、空気中で焼成し、基板の上に厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質酸化チタン膜102を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜102を設けた基板とともに、 $[\text{Ru}(4,4'\text{-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン})_2(\text{NCS})_2]$ で表される増感色素溶液中に浸漬し、 $80^\circ\text{C}$ で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0084】次に前記と同様にしてITO膜105を形成したもう一枚のガラス基板106上に入射角 $\theta$ を $0^\circ$ 、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜104を成膜して対向電極とした。

【0085】このようにして作製した2つの電極に電解液103(テトラプロピルアンモニウムヨウダイド[ $0.5\text{M}$ ]とヨウ素[ $0.04\text{M}$ ]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布して重ね合わせて封止し、図16に示すような断面構造を有する光電変換素子を作製した。

#### 【0086】比較例2

図1に示す真空蒸着装置を用いて、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム107上に入射角 $\theta$ を $0^\circ$ 、InとSnの合金を蒸発源として酸素ガスを導入しながら厚さ $1\mu\text{m}$ のITO膜108を成膜した。界面活性剤を含む水とアセチルアセトンとの混合液(容量混合比=20/1)中に酸化チタン粒子(日本アエロジル社製、P25、平均粒径 $20\text{nm}$ )を濃度約1wt%で分散させてスラリー液を調製した。次に、このスラリー液を前記ITO膜上に塗布し、乾燥し、得られた乾燥物を $100^\circ\text{C}$ で30分間、空気中で焼成し、基板の上に厚さ $10\mu\text{m}$ の多孔質酸化チタン膜109を形成した。次に、この多孔質酸化チタン膜を設けた基板とともに、 $[\text{Ru}(4,4'\text{-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン})_2(\text{NCS})_2]$ で表される増感色素溶液中に浸漬し、 $80^\circ\text{C}$ で還流を行いながら色素吸着処理を行った。

【0087】次に前記と同様にして成膜したITO膜112を形成したもう一枚のPET基板113上に入射角 $\theta$ を $0^\circ$ 、Ptを蒸発源として厚さ $20\text{nm}$ のPt膜111を成膜して対向電極とした。

【0088】このようにして作製した2つの電極に電解液110(テトラプロピルアンモニウムヨウダイド[ $0.5\text{M}$ ]とヨウ素[ $0.04\text{M}$ ]を含むエチレンカーボネートとアセトニトリルとの混合液[容量混合比=80/20])を塗布して重ね合わせて封止し、図17に示す光電変換素子を作製した。

【0089】前記実施例1～8及び比較例1～2でそれぞれ作製された各光電変換素子の光電流-電圧特性を測定した。測定は、島津サンテスタXF-180CPSを用いて、試料セルに $45\text{mW}/\text{cm}^2$ のキセノンラン

光を照射し（照射面積  $1\text{ cm}^2$ ）、開放端電圧（ $V_{oc}$ ）と短絡電流密度（ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）を測定した。これらの測定結果から光電変換効率を求めた。得られた光電変換効率を下記の表1に要約して示す。

【0090】

【表1】

試料	光電変換効率 (%)
実施例1	8.9
実施例2	5.1
実施例3	9.3
実施例4	8.2
実施例5	7.3
実施例6	8.5
実施例7	9.2
実施例8	9.5
比較例1	3.5
比較例2	3.1

【0091】前記の表1に示す結果から明らかなように、酸化チタン超微粒子を塗布した比較例1、2と比較して、本発明による各実施例の光電変換素子は光電変換効率が上昇した。本発明の成膜法によって、光電変換素子の半導体層を低抵抗化する効果が得られたことを裏付ける結果である。

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、光電変換素子の構成要素のうちの少なくとも一部が斜め柱状構造を有し、該斜め柱状構造間に隙間を設けることにより、その隙間内に増感色素を担持させることができ、その結果、優れた光電変換効率を得ることができる。特に、光電変換素子の半導体層として、基板が蒸気の入射方向に対して斜めに傾斜したペーパーディポジション法で成膜を行った際に生じるシャドウイング効果に由来する微細な隙間を有する柱状構造の半導体層を使用することにより、低抵抗損失の光電変換素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換素子の製造に使用される蒸着装置の一例の概要断面図である。

【図2】図1の蒸着装置により得られる柱状構造の一例の概要断面図である。

【図3】本発明の光電変換素子の製造に使用される蒸着装置の別の例の概要断面図である。

【図4】図3の蒸着装置により得られる柱状構造の一例の概要断面図である。

【図5】図3の蒸着装置により得られる柱状構造の別の例の概要断面図である。

【図6】本発明の光電変換素子の製造に使用される蒸着装置の他の例の概要断面図である。

【図7】本発明の光電変換素子の製造に使用される蒸着装置の更に別の例の概要断面図である。

【図8】実施例1で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図9】実施例2で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図10】実施例3で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図11】実施例4で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図12】実施例5で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図13】実施例6で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図14】実施例7で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図15】実施例8で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図16】比較例1で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

【図17】比較例2で作製された光電変換素子の模式的概要断面図である。

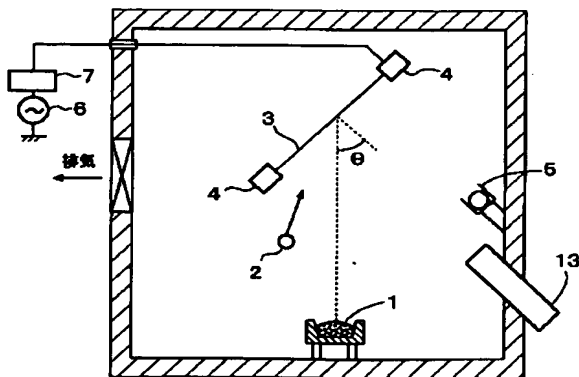
【符号の説明】

- 1 蒸発源
- 2 ガス導入口
- 3 基板
- 4 基板ホルダー
- 5 赤外線ヒーター
- 6 高周波電源
- 7 マッチングボックス
- 8 巻取供給ロールA
- 9 回転ドラム
- 10 巻取供給ロールB
- 11 ガイドロール
- 12 電子銃
- 13 イオン銃
- 14 高周波アンテナ
- 15 直流定電圧電源
- 16 電位印加ロール
- 17 プラズマ処理室
- 18 ベルトコンベア
- 20 半導体柱状構造
- 21 隙間
- 22 蒸気入射方向
- 23 柱状構造成長方向
- 24 凹凸
- 30 ガラス基板
- 31 ITO膜
- 32 酸化チタン膜
- 33 電解液
- 34 Pt膜
- 35 PETフィルム

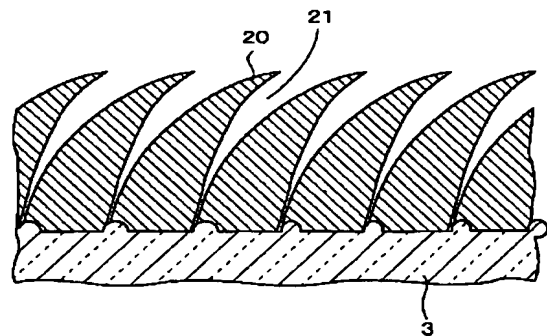
36 ITO膜  
 37 酸化亜鉛膜  
 38 電解液  
 39 酸化ケイ素膜  
 40 Pt膜  
 41 Cu板  
 42 PETフィルム  
 43 ITO膜  
 44 ITO膜  
 45 酸化チタン膜  
 46 酸化ケイ素膜  
 47 Pt膜  
 48 ITO膜  
 49 ガラス基板  
 50 PETフィルム  
 51 ITO膜  
 52 酸化チタン膜  
 53 酸化ケイ素膜  
 54 Pt膜  
 55 ITO膜  
 56 PETフィルム  
 57 PETフィルム  
 58 Al膜  
 59 酸化チタン膜  
 60 酸化ケイ素膜  
 61 Pt膜  
 62 ITO膜  
 63 PETフィルム  
 64 アルミホイル  
 65 酸化チタン膜  
 66 酸化ケイ素膜  
 67 Pt膜

68 ITO膜  
 69 PENフィルム  
 70 PETフィルム  
 71 表面酸化チタン膜  
 72 酸化ケイ素膜  
 73 Pt膜  
 74 ITO膜  
 75 ガラス基板  
 76 PETフィルム  
 77 ITO膜  
 78 チタン、酸化チタン混合膜  
 79 酸化ケイ素膜  
 80 Pt膜  
 81 ITO膜  
 82 導電性接着剤  
 83 ITO膜  
 84 アラミドフィルム  
 100 ガラス基板  
 101 ITO膜  
 102 酸化チタン膜  
 103 電解液  
 104 Pt膜  
 105 ITO膜  
 106 ガラス基板  
 107 PETフィルム  
 108 ITO膜  
 109 酸化チタン膜  
 110 電解液  
 111 Pt膜  
 112 ITO膜  
 113 PETフィルム

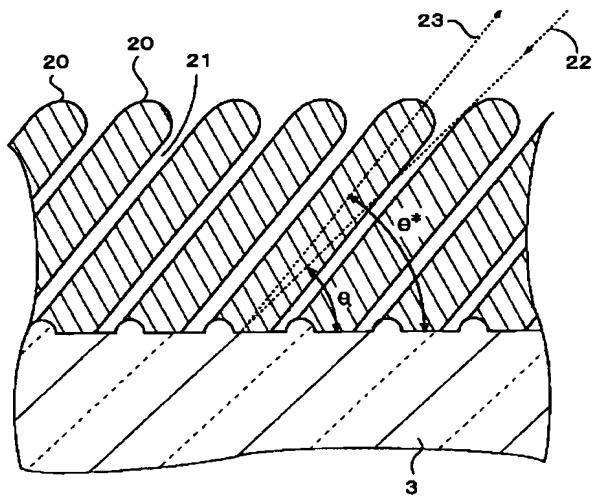
【図1】



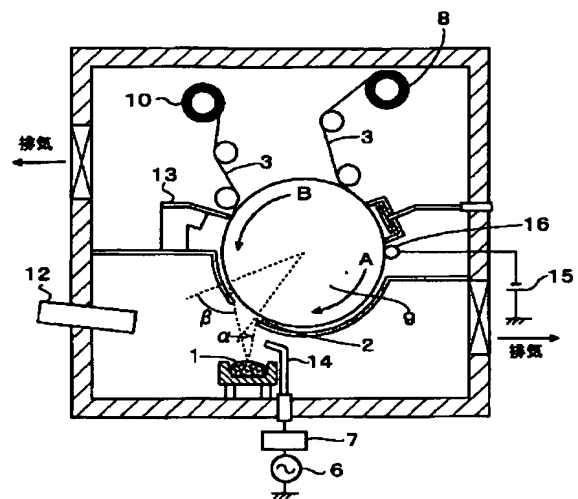
【図4】



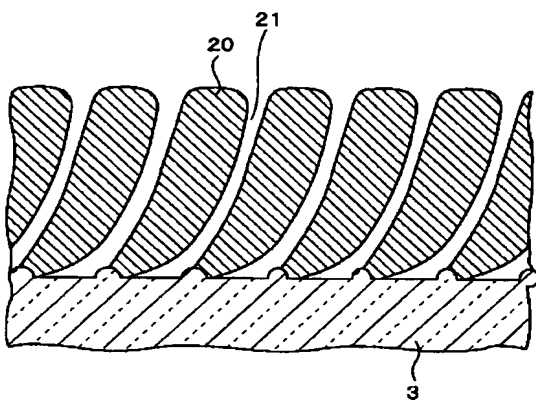
【图2】



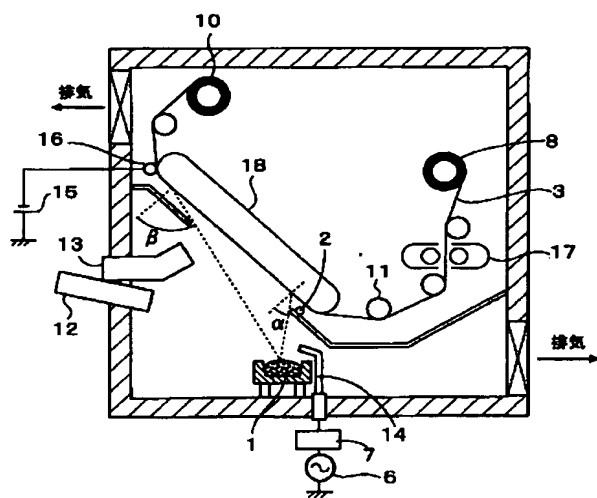
【图3】



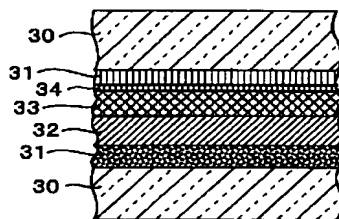
【图5】



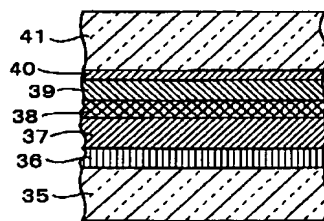
【图6】



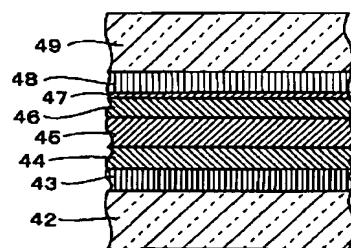
【图8】



【图9】



【图10】



5H032 AA06 AS16 BB02 BB05 BB10  
CC06 CC11 CC16 EE15 EE16  
HH00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**